# 几种芸香科柑桔类精油的化学成分与香气的研究

余 珍 丁靖垲

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204)

**摘要** 采用 GC／MS 分析方法，定性定量地分析了香柠檬油、柠檬油、甜橙油、柚子皮油、蒸馏桔子油、冷榨桔子油、野香橼叶油、野香橼果油的化学成分。它们的主要成分及含量各不相同，其香气各具特色。本文还讨论了精油中单萜类化合物、葛缕醇、酮类化合物、香茅醛、孟烯醇类化合物对精油品质及香气的影响，也为野香橼叶油、果油及柚子皮油的应用提供理论依据。

**关键词** 柑桔属，精油，化学成分，香气

# THE RESEARCH ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS AND THE ODOUR OF SEVERAL CITRUS OILS

YU Zhen, DING Jing-Kai

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

**Abstract** Eight essential oils from *Citrus bergamia* Risso & Poit., *Citrus limon* L., *Citrus sinensis* (L.) Osbeck, *Citrus grandis* (L.) Osbeck, *Citrus reticulata* Blanco, *Citrus medica* L. leaves and fruits were analyzed qualitatively and quantitatively by means of GC／MS. Their chemical constituents have been identified. Because of the different constitutents and contents , the odour of the essential oils possessed different characteristics. Moreover, this paper discussed the influence on the quality and the odour from the terpenes group, the carevol and carvone group, citronellal, menthadienol group, and provided the scientific bases for the application of *Citrus medica* and *Citrus grandis* oils.

**Key words** *Citrus*, Essential oil , Chemical constituent , Odour

香柠檬、柠檬、甜橙、桔子(孙汉董, 1988)为芸香科植物，用其果皮提取的精油被广泛应用于各种香精中，形成清灵新鲜的头香及清甜的果香，修饰和协调其它香气，而给人以美好的感受。野香橼(*Citrus medica* L.)(孙汉董等, 1984)为云南一种野生或半野生常绿灌木，喜阴湿，易生长。其叶油、果油在香料工业中尚未被广泛地使用。柚子是一种热带水果，它的果皮含有丰富的精油，具有独特的果香。它的冷榨皮油在国外主要用来调配食用香精，其蒸馏油未见应用。

本文对上述柑桔类植物的 7 种果油和 1 种叶油的化学成分进行了分析，并力图阐明其化学成分与香气之间的关系，同时也为野香橼油及柚子皮油的应用提供理论依据。

## 材料与方法

1996-04-03 收稿，1996-05-20 修回

**样品来源**

香柠檬(*Citrus bergamia* Risso & Poit.)油为日本高砂香料公司赠送；柠檬(*Citrus limon* L.)油、甜橙(*Citrus sinensis* L.)油为国内商品，产地不详；冷榨、蒸馏桔子(*Citrus reticulata* Blanco)油为成都香料厂样品；野香橼(*Citrus medica* L.)叶油、果油为云南省德宏州香料厂样品；柚子(*Citrus grandis* (L.) Osbeck)皮油由西双版纳热带植物园提供。

**色谱-质谱分析**

8 种精油不经处理，在相同条件下直接做气相色谱／质谱分析。

仪器为英国 VG 公司的 FISONS MD800 GC／MS／DS 联用仪。

色谱条件：SE-54 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm)；柱温 80～220℃，程序升温 3℃／min；进样温度 230℃；进样量 0.3 μL; 分流比 100∶1。

质谱条件: EI-MS，离子源温度 200℃；电子能量 70eV；发射电流 0.4A；倍增器电压 1500V；质量范围 35～350；扫描周期 1 s；数据处理采用 LAB-BASE 系统，用 NBS 谱库检索，并参考文献(Heller 等, 1980;Yukana, 1973)加以确认。定量采用面积归一化法。

## 结果与讨论

经 GC／MS 分析，定性定量地鉴定了香柠檬油中 51 个成分，柠檬油中 58 个，甜橙油 52 个，柚子皮油 48 个，冷榨桔子油 56 个，蒸馏桔子油 54 个，野香橼叶油 51 个，野香橼果油 53 个成分(表 1)。从表中可以看出，这几种精油的化学成分在种类上无特殊的差异，但含量配比上差异很大，都具有柑桔样果香，又有各自的香气特点。

**8 种精油的主要成分**

香柠檬油为乙酸芳樟酯(20.69%)，柠檬烯(16.02%)，芳樟醇(10.31%)。形成了其清甜的柑桔样果香，并稍带橙花香，香气清灵、纯正，为这几种精油中的最佳者。

柠檬油为柠檬烯(56.77%)，乙酸 β-松油酯(2.97%)，柠檬醛(2.31%)。产生了其清甜的柠檬样果香，但稍带凉气及辛辣气。

甜橙油是柠檬烯(74.95%)，芳樟醇(1.71%)，乙酸芳樟酯(1.17%)，葵醛(1.02%)。形成其新鲜甜美的果香。

柚子皮油是柠檬烯(53.68%)，乙酸 β-松油酯(7.18%)，葛缕醇、酮类化合物(约 9.31%)。产生干甜的柑桔样果香，并带辛香和药草气。

冷榨桔子油是柠檬烯(16.23%)，芳樟醇(14.66%)，4-(1-甲基乙基)-1, 5-环己二烯-1-甲醇(2.06%)，葛缕醇、酮类化合物(约 3.90%)，百里香酚(1.95%)，α-松油醇(1.57%)。其香气为清甜的果香，稍带药草气。

蒸馏桔子油的主要成分为柠檬烯(64.15%)，芳樟醇(3.99%)，葛缕醇、酮类化合物(约 7.30%)，4-(1-甲基乙基)-1, 5-环己二烯-1-甲醇。香气为清甜的果香，但少新鲜感，多辛辣气。

野香橼叶油的主要成分为柠檬烯(23.38%)，芳樟醇(1.08%)，壬醛(1.06%)，香茅醛(10.39%)，柠檬醛(42.92%)，橙花醇(2.12%)，香叶醇(1.70%)。具有强的柠檬样香气，带草青气。

野香橼果油的主要成分为柠檬烯(44.24%)，4-蒈烯(20.42%)，柠檬醛(14.76%)，甲基庚烯酮(2.34%)。具有强而较甜的柠檬样果香，并带橙花样香气。

**单萜萜烯类化合物含量对精油香气质量的影响**

柠檬烯是这些精油的主要成分，它与其它单萜烯：α-侧柏烯、α-蒎烯、β-蒎烯、香桧烯、月桂烯、蒈烯、松油烯、异松油烯等形成果油所特有的清甜、新鲜的香气。但除柠檬烯以外的单萜烯含量偏高则会

掩盖果香，产生萜气。柠檬油、冷榨桔子油含较高的其它单萜烯类化合物，使其头香稍带杂气。

**表 1 几种芸香科柑桔类精油的化学成分(%)**

Table 1 The chemical constituents of several *citrus* oils(%)

| | 香柠檬油 | 柠檬油 | 甜橙油 | 柚子皮油 | 冷榨桔子油 | 蒸馏桔子油 | 野香橼叶油 | 野香橼果油 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| acetic acid | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.13 | 0.04 | 0.03 | tr. |
| heptane | tr. | 0.01 | | | 0.10 | tr. | | |
| octane | tr. | 0.03 | 0.03 | | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| nonane | 0.01 | | 0.04 | | 0.20 | 0.02 | | |
| α-thujene | 0.30 | 0.41 | 0.03 | 0.04 | 2.99 | 0.18 | 0.01 | 1.07 |
| α-pinene | 1.83 | 3.24 | 1.42 | 0.83 | 0.37 | 1.58 | 0.16 | 2.49 |
| camphene | 0.04 | 0.29 | 0.01 | 0.04 | 0.12 | 0.01 | tr. | 0.03 |
| heptanol | | | | | 0.23 | 0.03 | | |
| sabinene | 1.25 | 2.15 | 1.28 | 0.07 | 2.27 | 0.29 | 0.15 | 0.36 |
| β-pinene | 4.87 | 12.48 | | 0.43 | 5.11 | 0.44 | tr. | tr. |
| 6-methyl-5-hepten-2-one | | | | | | | 1.21 | 2.34 |
| myrcene | 0.83 | | 3.85 | 0.49 | 10.39 | 1.28 | 0.08 | 2.29 |
| octanal | 0.04 | 0.10 | 0.48 | | 0.73 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| α-phellandrene | 0.03 | | | 0.10 | 0.32 | 0.02 | 0.03 | 0.22 |
| 3-carene | | 0.05 | 0.04 | | | | 1.52 | 1.08 |
| α-terpinene | 0.11 | | 0.20 | | | | tr. | 0.56 |
| p-cymeme | 0.30 | | | | | | | |
| limonene | 16.02 | 56.77 | 74.95 | 53.68 | 16.23 | 64.15 | 23.38 | 44.24 |
| 1,8-cinenol | | | | | | | 0.06 | tr. |
| t-β- ocimene | 0.33 | 0.06 | 0.18 | 0.05 | 1.09 | | 0.03 | 1.68 |
| 2,2,6-trimethyl cyclohexanone | | | | | | | 0.06 | |
| 4-carene | 5.07 | tr. | 0.26 | 0.02 | 7.21 | 0.04 | 0.11 | 20.42 |
| octyl formate | 0.01 | 0.04 | 0.12 | | 0.35 | 0.14 | | 0.06 |
| c-1-methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol | 0.05 | 0.09 | 0.05 | 0.03 | 0.21 | 0.01 | | 0.06 |
| c-linalool oxide (furanoid) | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.63 | 0.55 | 0.45 | | |
| terpinolene | 0.36 | 0.15 | 0.18 | 0.46 | 2.73 | 0.52 | 0.16 | 1.47 |
| linalool | 10.31 | 0.46 | 1.71 | 0.30 | 14.66 | 3.99 | 1.08 | 0.29 |
| nonanaldehyde | | 0.07 | | | | | 1.06 | 0.13 |
| t-1-methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol | 0.03 | 0.10 | 0.13 | 0.16 | 0.26 | 0.02 | | 0.08 |
| α-isopropyl-2-furanacetaldehyde | | | | | | | 0.06 | 0.02 |
| t-p-2,8- menthadien- 1- ol | | 0.97 | 0.83 | 2.93 | 1.19 | 2.05 | 0.06 | tr. |
| 3, 3, 5- trimethyl- 1, 4- hexadiene | | | | | | | 0.13 | 0.01 |
| α-campholene aldehyde | | 0.02 | | | | | | |
| 4-acetyl- 1- methylcyclohexene | | 0.08 | | 0.08 | | | | |
| 1, 2, 3, 4, 5, 8-hexahydronaphthalene | | 1.60 | | 2.98 | | | | |
| 2,7,7-trimethyl-3-oxatricyclo4,1,1,O2,4octane | 0.05 | 1.21 | 2.65 | | 4.60 | 2.34 | | |
| 2,3-dihydro- 2- methylbenzofuran | | | | | | 1.89 | | |
| 1- methyl- 4- ( 1- methylethenyl) - 7 -oxabicyclo4,1,0heptane | 0.03 | | 1.22 | 0.83 | 2.98 | 1.90 | | |
| 6, 6- dimethyl- 2-methenylbicyclo3,1,1heptan-3-ol | | 0.67 | | | | | | |
| β-terpineol | 0.03 | | | 0.29 | | | | |
| citronellal | 0.03 | 0.08 | 0.11 | | 0.51 | | 10.39 | 0.21 |

续表 1

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,7,7-trimethylbicyclo2,2,1heptan-2-one | | | | 0.56 | | | | |
| benzyl acetate | | | 0.08 | | | | | |
| β-terpineol | | | | 0.08 | | | | |
| 6,6-dimethyl-2-methenylbicyclo3, 1, 1heptan- 3- ol | | 0.23 | | | | | | |
| linalool oxide (pyranoid) | | | | | | 0.13 | | |
| octanoic acid | | | 0.24 | | 0.74 | | | |
| heptyl acetate | 0.06 | | 0.09 | | | | | |
| borneol | | | | 0.92 | | | | |
| 2,3,4,5,6,7-hexadehydro-1H-inden-1-one | | 0.08 | | | | | | |
| ethyl benzoate | | | 0.09 | | | | | |
| 3,7-dimethyl-3,6-octadiene | | | | | | | 0.84 | 0.06 |
| nonanol | | | | | | | 0.07 | 0.01 |
| 7-methyl-3,4-octadiene | | | | | | | 0.76 | 0.12 |
| terpinen-4-ol | 0.04 | 0.24 | | 0.19 | 0.34 | 0.17 | | 0.06 |
| 3,7-dimethyl-2,6-octadienaldehyde | | 0.42 | 0.26 | 1.01 | 0.59 | 0.66 | | |
| c-p-2,8menthadien-1-ol | | 0.18 | | 0.78 | | | | |
| α-terpineol | 0.21 | 0.74 | 0.64 | 0.79 | 1.57 | 0.40 | 0.18 | 0.26 |
| octadehydro-3A-methyl-2H-inden-2-one | | | | 2.17 | | | | |
| p-1,8-menthadien-9-ol | | | 0.27 | | 0.75 | 0.73 | | |
| 4-(1-methylethyl) - 1, 5- cyclohexadien- 1-methanol | | 1.02 | | | 2.06 | 1.45 | | |
| decan aldehyde | 0.07 | | 1.13 | | | | 0.46 | 0.07 |
| octyl acetate | 0.09 | | | | | | | |
| dihydrocarvone | | | | 0.25 | | | | |
| t-carveol | | 1.53 | 1.09 | 4.61 | 1.07 | 3.01 | | |
| nerol | 0.13 | | | | 0.48 | | 2.12 | 0.49 |
| c- carveol | | 1.12 | 0.75 | 2.63 | 2.07 | 2.00 | | |
| neral | 0.41 | 0.92 | 0.11 | | | | 17.28 | 5.68 |
| carvone | | 1.22 | 1.07 | 4.02 | 0.75 | 2.29 | | |
| linalyl acetate | 20.69 | 0.07 | 1.17 | | | | | |
| geraniol | | | | | | | 1.70 | |
| piperitone | | 0.04 | | | | | 0.15 | 0.03 |
| nonanoic acid | | 0.05 | | | | | | |
| geranialdehyde | 0.63 | 1.39 | 0.25 | | | | 25.64 | 9.08 |
| 3,7-dimethyl-1,6-octadiene | | | | | 0.28 | | | |
| piperitenone | | 0.11 | 0.10 | 0.40 | | 0.20 | | |
| perillaldehyde | | 0.17 | 0.13 | 0.33 | 0.72 | 0.17 | | |
| isobornyl acetate | 0.04 | | | | | | | |
| neryl formate | | | | | | | 0.19 | |
| carvyl acetate | | 0.07 | | 0.24 | | 0.07 | | |
| thymol | | | | | 1.95 | 0.11 | | |
| 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)- 7 - oxabicyclo4, 1,0heptane | | | | 1.15 | | 0.43 | | |
| nonylacetate | 0.03 | | | | | | | |
| perillyl alcohol | | 0.18 | | 0.24 | | 0.20 | | |
| geranyl formate | | | | | | | 0.21 | 0.04 |
| t-2-undecen-1-ol | | | 0.13 | | 0.34 | | 0.59 | 0.10 |

续表 1

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| methyl geranate | | | | | 0.09 | 0.03 | 0.50 | |
| 2,4-decadienal | | | | | 0.16 | | | |
| neric acid | | | | | | | 0.12 | |
| linalyl propanoate | 0.03 | | | | | | | |
| $\beta$-terpinyl acetate | | 2.97 | 0.26 | 7.08 | 1.86 | 3.02 | 0.37 | |
| $\delta$ - elemene | 0.01 | | | | | | | 0.32 |
| citronellyl acetate | | 0.06 | | | 0.14 | 0.06 | 0.38 | 0.04 |
| $\alpha$- terpinyl acetate | 0.23 | | | | | | | |
| $\beta$-terpinyl acetate | | 0.16 | | 0.21 | | 0.10 | 0.72 | 0.06 |
| geranic acid | | 0.12 | | | | | 0.36 | |
| neryl acetate | 0.42 | 0.51 | 0.07 | 0.06 | 0.31 | 0.07 | 1.07 | 0.31 |
| decanoic acid | | | 0.07 | | 0.28 | | 4.06 | 0.67 |
| geranyl acetate | 0.50 | 0.61 | 0.09 | 0.21 | 0.17 | 0.05 | | |
| $\alpha$-copaene | | 0.04 | 0.13 | 0.14 | | 0.06 | | |
| $\beta$-cubebene | | | 0.11 | | 0.14 | | | |
| $\beta$- elemene | | | | | 0.34 | 0.15 | | |
| decyl acetate | 0.03 | | | | | | 0.12 | |
| 1- hydroxylinalool | | 0.58 | | 2.01 | 0.40 | 0.73 | | |
| c- $\alpha$-bergamatene | | | | | | | | 0.06 |
| $\beta$-caryophyllene | 0.19 | | 0.05 | | 0.09 | | 0.25 | 0.27 |
| t-$\alpha$-bergamatene | 0.27 | 0.42 | 0.06 | | | | 0.06 | 0.77 |
| $\beta$-cubebene | | | | | | 0.03 | | 0.06 |
| 1- ( 1, 4- dimethyl- 3-cyclohexen-1-yl) ethone | | | | | | 0.37 | | |
| $\beta$-farnesene | 0.03 | | | 0.03 | | | | |
| $\alpha$-humulene | 0.03 | | | | 0.11 | | 0.04 | 0.05 |
| 1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl) ethone | | | | 0.03 | | 0.05 | | |
| $\beta$-cedrene | 0. 03 | tr. | | | 0.06 | | | 0.28 |
| $\alpha$-bisabolene | 0.05 | | 0.09 | 0.14 | | | | 0.09 |
| $\gamma$-cadinene | | | | | | 0.10 | | |
| $\alpha$-farnesene | | | | | 0.40 | | | |
| $\beta$-bisabolene | 0.33 | 0.58 | | | | | 0.06 | 0.97 |
| $\delta$-cadinene | | | 0.06 | | 0.17 | 0.08 | | |
| farnesyl acetate | | | | | | | 0.11 | |
| 2,6,10-trimethyl-2,6,9,11-dodecatetraenal | | | tr. | | 1.32 | | | 0.02 |

**葛缕醇、酮类化合物对精油香气质量的影响**

葛缕醇、酮类化合物本身具有不愉快的香气，当它们在精油中的含量高时会给精油带来不良的气息：辛辣气和凉气。柚子皮油含这类化合物(9.31%)，蒸馏桔子油(7.30%)，柠檬油(4.70%)，它们明显地带有辛辣气和凉气，果香气也较差。而香柠檬油和野香橼果油基本上不含这类化合物，果香较好，天然感较强。

**香茅醛的含量对精油香气的影响**

微量的香茅醛与柠檬醛和其它香气共同形成清甜的柠檬果香；但含量高时会带来草青气。野香橼叶油含香茅醛(10.39%)，使其香气显得粗糙带草青气，掩盖了柑桔果的清甜香气。

**孟烯醇类化合物对精油香气的影响**

孟烯醇类化合物也会给柑桔类精油带来不良的气息。由于这类精油中柠檬烯的不稳定性，如精油贮藏不好，或贮藏时间长，在阳光、空气中暴露，油中孟烯醇类化合物的含量将增高，其香气也变差。

**冷榨与水蒸汽蒸馏法对精油香气的影响**

通常情况下蒸馏精油的香气总不如冷榨油好。因蒸馏加热过程中，部份不稳定的成分发生变化，部份低沸点成分也受热挥发，而使蒸馏油的新鲜感和天然感都不如冷榨油。经分析发现，冷榨桔子油与蒸馏桔子油的主要化学成分在含量上有较大的差异。

从上述讨论中可以看出，野香橼果油的香气较好，可以广泛应用在各种日用香精中，而其叶油香气较差，可用于中低档香精中。柚子皮油的香气也较差，可能是蒸馏油的缘故，但其香气有特点，也可用于古龙以及其它一些日用香精中。

**致谢** 日本高砂香料公司赠送香柠檬油样品；云南德宏香料厂提供野香橼叶油、果油；西双版纳热带植物园提供柚子皮油。

## 参 考 文 献

孙汉董, 1988. 中国香料植物资源. 云南植物研究, 增刊 I: 77～88

孙汉董，丁立生，吴玉等，1984. 云南野香橼叶油的化学成分. 云南植物研究，6(4):457～460

Heller S R，George W A，1980. EPA / NIH Mass Spectral Data Base. Vol.1，sup.1，Washington: USGPO，4445

Yukana Y，1973. Spectral Altas of Terpenes and the Related Compounds. Tokyo：Hirokawa Publishing Company，Inc.：106

* * * * * * * * * *